

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-082669

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/20

C01B 33/02

H01L 31/04

(21)Application number : 10-251702

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 07.09.1998

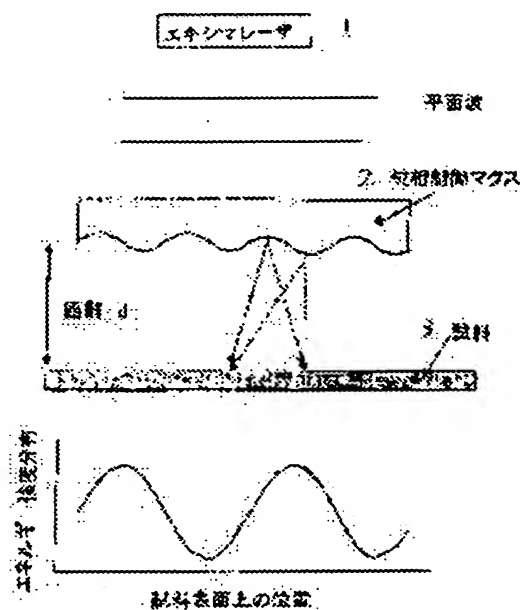
(72)Inventor : UCHIDA TADATAKA

(54) MANUFACTURE OF POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR FILM FOR SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a polycrystalline semiconductor film of high efficiency at a low temperature which is to be used for a light absorbing layer of a solar battery.

SOLUTION: When an amorphous or microcrystal semiconductor film deposited on a substrate is fused and crystallized again by irradiation of a laser light, a phase control mask 2 whose thickness is changed sinusoidally for controlling the phase difference of an incident wave of laser light like excimer laser 1 is used, and a laser light in which sinusoidal energy intensity distribution is continuously formed all over a wide range on a surface of the substrate by diffraction of the laser light is casted. Thereby semiconductor is fused and crystallized again, and polycrystalline semiconductor having a two-dimensionally large grain diameter is grown. By using the polycrystalline semiconductor having a large grain diameter which is formed by the above method as seed, pillar type crystals are grown on the polycrystalline semiconductor by a sputtering method or a chemical vapor deposition method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-82669
(P2000-82669A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H01L 21/20		H01L 21/20	4G072
C01B 33/02		C01B 33/02	D 5F051
			E 5F052
H01L 31/04		H01L 31/04	X

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-251702
(22)出願日 平成10年9月7日(1998.9.7)

(71)出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(72)発明者 内田 恭敬
東京都八王子市散田町1-16-21 パーム
ス西八王子602
(74)代理人 100108671
弁理士 西 義之

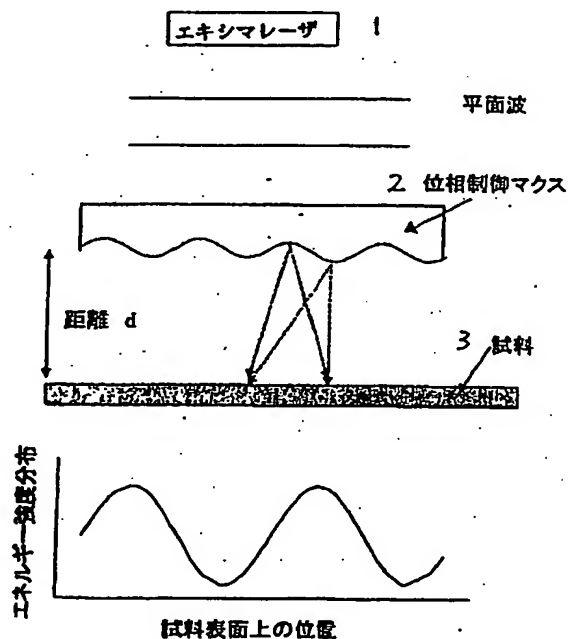
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 太陽電池の光吸収層として用いるための高効率の多結晶半導体膜を低温で形成する方法の提供。

【構成】 基板上に堆積させたアモルファスまたは微結晶の半導体膜をレーザー光の照射により熔融再結晶化させる際に、エキシマレーザー等のレーザー光の入射波の位相差を制御するために正弦波状に厚さを変化させた位相制御マスクを用いて、レーザー光の回折により基板表面上の広い範囲にわたり連続的に正弦波状のエネルギー強度分布を作ったレーザー光を照射することにより半導体を熔融再結晶化して2次元的に大きい粒径を持つ多結晶半導体を成長させる。さらに、上記の方法で形成した大きい粒径を持つ多結晶半導体を種として、この上にスパッタリング法または化学的気相成長法により柱状の結晶を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に堆積させたアモルファスまたは微結晶の半導体膜をレーザ光の照射により熔融再結晶化させる際に、レーザ光の入射波の位相差を制御するために正弦波状に厚さを変化させた位相制御マスクを用いて、レーザ光の回折により基板表面上の広い範囲にわたり連続的に正弦波状のエネルギー強度分布を作ったレーザ光を照射することにより該半導体膜を熔融再結晶化して2次元的に大きい粒径を持つ多結晶半導体を成長させることを特徴とする太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法。

【請求項2】 レーザ光としてエキシマレーザを用いることを特徴とする請求項1記載の太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法。

【請求項3】 位相制御マスクは、石英基板上に形成した酸化シリコン膜をパターンニングしたものからなることを特徴とする請求項1記載の太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3記載の方法により大きい粒径を持つ多結晶半導体を成長させた後に、該多結晶半導体を種として、この上にスパッタリング法または化学的気相成長法により柱状の結晶を成長させることを特徴とする太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高効率多結晶半導体膜太陽電池の光吸収層として用いるための多結晶半導体膜、特にシリコン膜を低温で形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池用多結晶シリコンを作るための主な方法としては、熔融シリコンを鑄型に流し込み、徐冷してインゴットを作製してスライスするキャスト法と呼ばれる方法と、最初から薄膜の状態でシート状のシリコン多結晶を得る方法に分けられる。前者の方法では、インゴット製造工程とインゴットのスライス工程が必要であり、コストの向上につながる。後者の代表例としては、カーボン製のダイを用いて単結晶シートを作製するEFG法(edge-defined film-feed growth)やシリコンの自由熔融液面からデンドライト結晶を成長させるデンドライト(dendritic web)法等が用いられている。

【0003】 薄膜の状態で多結晶シリコンを作製するもうひとつの方法として気相から作製する方法が挙げられる。真空蒸着法、スパッタリング法、気相化学反応(CVD)法がその代表である。しかし、これらの気相成長方法で得られる膜の結晶粒径は非常に小さく、基板温度が低いほど結晶粒径は小さくなり、そのままでは太陽電池を作製することができないので、電子線、レーザ、ランプ熱等による熔融再結晶化の過程を経なければならない。このため結晶粒界が存在するだけでなく、結晶中に

多くの点欠陥を含みキャリアの寿命が短いため、欠陥の不活性化のために高い変換効率を得るのに何らかの新たな技術が必要である。例えば、特開平10-12548号公報には、このための一方法としてエキシマレーザアニールを二段階で行う方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 太陽電池を用いた発電の最大の問題点は、商用電力に比べそのコストが高いことである。このため、製造コストを低くできる多結晶シリコンやアモルファスシリコンが用いられている。これは、プラズマCVD法等を用いれば低温で膜形成ができるので、耐熱性は悪いが安価な絶縁性基板を使用でき、加熱時のヒータのパワーが少なくて済むこと等から基板材料等を含めた太陽電池自体の製造コストを抑えることができるからである。しかしながら、光電変換効率が低いため1W当たりのコストは不充分であり実用化の壁となっている。そこで、本発明は、半導体膜、特に、アモルファスシリコン膜や微結晶シリコン膜を低温で形成する工程を採用して、粒径の大きい多結晶シリコン膜を容易に製造することのできる方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の方法は、レーザ光の位相を一次元的に制御することによりエネルギー強度分布を形成することで熔融半導体の再結晶化開始時刻を半導体膜の位置によりずれが生じるように制御して熔融再結晶させて半導体膜の結晶粒径を大きくすることを特徴とする。すなわち、本発明は、基板上に堆積させたアモルファスまたは微結晶の半導体膜をレーザ光の照射により熔融再結晶化させる際に、エキシマレーザ等のレーザ光の入射波の位相差を制御するために正弦波状に厚さを変化させた位相制御マスクを用いて、レーザ光の回折により基板表面上の広い範囲にわたり連続的に正弦波状のエネルギー強度分布を作ったレーザ光を照射することにより半導体膜を熔融再結晶化して2次元的に大きい結晶粒径を持つ多結晶半導体を成長させる太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法を提供する。

【0006】 本発明は、さらに、上記の方法により大きい結晶粒径を持つ多結晶半導体を成長させた後に、該多結晶半導体を種として、この上にスパッタリング法または化学的気相成長法により柱状の結晶を成長させる太陽電池用多結晶半導体膜の製造方法を提供する。通常、CVD法等の気相成長法で形成した多結晶半導体膜、例えばシリコン膜の結晶粒径は1 μ m以下であるが、本発明の方法によれば、この粒径を10 μ mを超える大きい粒径とすることができる。また、この位相制御部分をこれと垂直方向に並べることで結晶粒径の巨大化ができる。

【0007】

【発明の実施の形態】 CVD法等で形成したアモルファスシリコン膜や微結晶シリコン膜等の半導体膜にエキシ

マレーザ等のレーザ光を照射して、シリコン等の薄膜の結晶粒の形成や結晶粒の成長を行う方法は、レーザアニールとして知られている。本発明の方法は、このようなレーザアニールによる半導体膜の熔融再結晶化処理において、レーザ光の位相を一次的に制御することにより半導体膜上にレーザ光のエネルギー強度分布を形成することにより熔融再結晶した半導体膜の結晶粒径を大きくするものである。

【0008】このような、レーザアニールとしては、エキシマレーザが好ましい。エキシマレーザでは紫外光であるためシリコンへの吸収効率が良く、シリコン中で光がほとんど吸収され、半導体膜の下地として用いている基板の温度を上げることがなくなり、そのため、融点の低いガラスやプラスチックを基板に用いることが可能になる。ただ、本発明の方法は、基本的には光の位相制御マスクによる回折を用いているのでマスクの設計さえ行えば、他のレーザも可能である。

【0009】本発明の方法は、正弦波状の位相制御を行う構造の位相制御マスクを用いることで、数 μm ~10数 μm を超える結晶粒径の多結晶半導体を作ることができ、これを奥行き方向にまで広げることにより長方形の大きな結晶粒を作るものである。エキシマレーザでは位相を揃えるためのミラーのため、光の縦方向と横方向で光の広がり角が異なるので試料表面上での理想的な位相を得ることができない。そこで、奥行き方向に同じパターンを広げることが有効である。

【0010】位相制御マスクは、正弦波状にパターンが形成されていることで、エキシマレーザ光は干渉して連続的にエネルギー強度の低い部分から高い部分までの分布を持つ。エネルギー強度の低い部分は、半導体膜が十分に溶けていなかったり、熱の逃げによりエネルギー強度の高い部分に比べて温度が早く下がり、結晶化温度になる。この部分に結晶成長の核が形成される。ここから結晶の再結晶成長が行われることになる。したがって、レーザ光の照射により溶融した半導体膜はエネルギー強度の低い部分から順次再結晶化が始まり、これが種結晶となり結晶化の始まる時刻の遅い部分へと結晶粒が成長していき、大粒径化ができる。

【0011】そして、さらに好ましくは、位相制御マスクを用いて広い面積にわたり熔融再結晶した大粒径の多結晶半導体を種として、この成長した結晶の清浄な表面上にスパッタリング法または化学的気相成長法等の方法により半導体を成膜するとそれぞれの結晶粒に柱状の結晶が成長し、大粒径多結晶半導体をさらに成長させることができる。スパッタリング法または化学的気相成長法により柱状の結晶を成長させる前には、高真空中まで排気して、種となる多結晶半導体の表面を、イオン衝撃を抑えた低エネルギー強度の条件で清浄化するか、弗化水素酸等を用いた化学薬品処理により清浄表面を得た状態と

し、表面を汚染しない高真空中で直ちに半導体を上記方法により成長させ成膜する。

【0012】多結晶構造では、結晶粒界は一般に多数キャリアに対しては障壁となり、少数キャリアについては再結合中心となることが知られているので、表面および裏面に電極を持つ構造の多結晶を用いた太陽電池では結晶粒を柱状に成長させることが有効である。そうすれば、電流の流れる方向に対しては粒界が含まれないために直列抵抗が低くでき、結晶粒径を大きくすることで少数キャリアが再結合より消滅してしまい光電変換プロセスに寄与できない割合を減らすことができる。

【0013】位相制御マスクの材料は、レーザ光を透過する物質であれば、特に限定されないが、エキシマレーザの紫外光を透過するものとして溶融石英ガラスが好適である。そして、石英ガラス板上に形成した酸化シリコン膜を正弦波状にパターンニングすることにより製作できる。より詳しくは、石英ガラス基板の表面にスパッタリング法等によりアモルファスシリコンを堆積する。堆積温度によりアモルファスシリコンのエッチングスピードが変化するので、基板の温度を制御して、最初は高温にし、徐々に下げるように変化させると膜の上部でエッチングが早く、下部で十分遅くできるようになるのでエッチング時間を選ぶことにより角の丸くなった台形が形成できる。これを、1000℃以上の高温の酸化雰囲気中で全て酸化する。これにより、角が丸みを帯びた形状となる。ここに、スピノンガラスと呼ばれる室温で液体の有機溶媒に溶けたガラスを必要な膜厚さになるように塗布する。溶媒の粘度を制御することにより形成した丸みを帯びた台形に近いパターンの底には液体が溜まり、上部には残らないため滑らかな正弦波状のパターンができる。

【0014】スピノンガラスは、シリコンやシリコン酸化物の有機化合物を有機溶媒に溶かしたもので、150~200℃程度で有機溶媒を蒸発させると有機シリコン酸化物が形成できる。これをガラス転移温度の450℃程度でアニールするとシリコンと結合していた有機物がなくなり二酸化シリコンとなる。

【0015】位相制御マスクの振幅の最小値は、入射エキシマレーザ光を回折により弱めあうように波長の奇数倍となるように設計する。そして、最大値は、最小エネルギー値を与える振幅よりも1波長分厚くして強め合うような膜厚とする。このようにして作製した位相制御マスクを用いて、入射光のエネルギー強度が位相制御マスクの最小振幅に対応する状態では半導体膜が溶融する程度のエネルギー強度となるようなエネルギー値となり、最大振幅となるところでは膜が蒸発する直前のエネルギー値になるように位相制御マスクの振幅および位相制御マスクと基板間の間隔 d を調整してアニールを行う。

【0016】本発明の方法の原理を図3に基づいて説明すると、約1000オングストローム程度の段差を設け

た位相制御マスクを用いた場合、エキシマレーザ光源からの平面波のレーザ光は、位相制御マスクに入射し、位相制御マスクの中心から右および左の部分で位相差が180度となるので、距離dだけ離れた試料表面上で照射光は干渉を起し、位相制御マスクの段差の分に対応するところでは、それぞれのレーザ光が打ち消しあい、入射したエネルギー強度は、図3の下部のエネルギー強度分布に示すように0になる。この位置から試料表面が離れるに従い位相が異なるので空間的に波状のエネルギー強度分布を生じ、最も強い部分が1番目に現れ、引き続き強弱を繰り返して位相の影響がなくなる分布となる。再結晶化は入射光を打ち消しあった中心部分付近から始まり入射光のエネルギー強度分布の傾きに従い左右方向に進行して行く。

【0017】一度に熔融再結晶化できる面積は照射するレーザ光のスポットの大きさで決まる。したがって、レーザアニールにおいては、試料を移動させることが通常必要である。しかし、位相制御マスクは、表面すべてにわたり正弦波状に振幅が作られているため広い面積にわたり連続する正弦波状のエネルギー強度分布を得ることができるので、十分大きな面積のエキシマレーザ光を照射すれば、大粒径の多結晶半導体膜が位相制御マスクや試料の移動を行わずに広範囲にわたり作製が可能となる。位相が180度シフトした位相制御マスクを用いた場合には、原理的にレーザ光のエネルギー強度分布が位相制御マスクと基板間の距離で決まり、位相を付けた位相制御マスクの真下からずれると入射光のエネルギー強度分布を結晶粒径を大きくできるような状態にできなくなり、入射光のスポットサイズに比べかなり細かく試料を移動させないといけなくなる。これに対し、周期的に位相差を付けた位相制御マスクを用いれば入射光のスポットサイズの全面に亘り理想的な入射光のエネルギー強度分布が可能となり、作ろうとする太陽電池の面積にもよるが、大口径のレーザを用いれば試料の移動が必要最小限の回数で済むことになる。

【0018】図1は、本発明の方法の原理を説明する概念図である。図1において、絶縁性のガラスまたはプラスチック等の基板の上面に形成されたシリコン膜からなる試料3を熔融させるためにエキシマレーザ1を用いる。エキシマレーザ光の位相を変化させるために位相制御マスク2を用いる。この位相制御マスク2を通過したレーザ光は、図1の下部にエネルギー強度分布を模式的に示したように、回折効果により位相制御マスク2と試料3表面との距離dに依存した波状のエネルギー強度分布が試料表面上の位置に応じてもたらされる。

【0019】図2は、位相制御マスク2の構造の概観を示す。該位相制御マスク2は、厚さを制御した正弦波状であって、正弦波は奥行き方向に続いている。厚さの分布を持つ位相制御マスクにより回折されたレーザ光は、位相制御マスクの形状を反映したエネルギー強度分布を

持つため、半導体膜に吸収されるエネルギーも同様の分布を持つことになり再結晶化開始時刻を空間的にずらすことができる。また、図2に示す奥行き方向へは位相シフトを生じないので再結晶化開始時刻のずれは生じず、エキシマレーザ光のエネルギー密度分布で決まる範囲内で結晶粒径の大きさが決まる。

【0020】

【実施例】実施例に基づき本発明を説明する。なお、以下の実施例は半導体膜としてシリコンを用いた場合について示すが、これに限らず、他の材質の半導体であってもよい。熱CVD法によりジシラン(Si_2H_6)を用い、堆積温度が450℃でほとんどアモルファス状のシリコン膜をガラス基板に成膜した。位相制御マスクは、石英基板上にアモルファスシリコンを約200nm堆積し、パターンニングして、これを1100℃で全て酸化して振幅約90~100nm、波長10μmと15μmとなる正弦波状の位相制御マスクを作製した。エキシマレーザを用いて、位相制御マスクを透過させて位相を180度ずらしてレーザ光を上記基板のシリコン膜上に照射し、シリコン膜を熔融再結晶化した。

【0021】図4は、得られたシリコン膜の顕微鏡写真であり、中心から数μmずれたところにシリコン結晶の大粒径化が実現できている。この写真は、レーザアニールを行ってからセコエッチングという処理を行ったものである。セコエッチング液は、結晶は溶けにくく、アモルファスであるほど溶けやすい。中央部分の黒いストライプの中央は位相制御マスクの膜厚の違う部分に相当する。ここでは入射光が弱めあっているため、強度が小さく熔融再結晶が行われていないため、エッチングにより膜がなくなっている。その脇の白色になっている部分は粒径の小さい多結晶シリコンで、エネルギー強度が十分でないため結晶が十分大きくなる前に固着が始まり、多くの結晶核が様々な場所で形成されるため結晶粒径が小さい。その次の隣接部分では、十分長い時間熔融が行われている状態であり、再結晶化の核の形成が制限されており、エネルギー強度の低い状態であった部分から成長が始まり、数μmの結晶領域が形成されている。横に入っている筋は結晶粒界である。この部分の中央がエネルギー強度の高い部分であり、次のエネルギー強度の低い部分から逆方向に結晶が成長してきている。この部分の隣はエネルギー強度の低い多結晶領域である。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、低温での半導体の熔融再結晶方法として知られるレーザアニール法を用いて結晶粒径の大きい多結晶半導体膜を低温で容易に得ることができ、さらにスパッタリング法または化学的気相成長法等の低温成膜法を組み合わせることで結晶粒径の大きい柱状の多結晶半導体膜を低温で容易に得ることができる。また、本発明の方法は、プロセス温度を500℃程度以下にできるため、安価な無アルカリガラス基板やブ

ラスチックス基板上を用いて安価な高効率薄膜太陽電池が実現できるので製造コストを下げることができる。

【図面の簡単な説明】

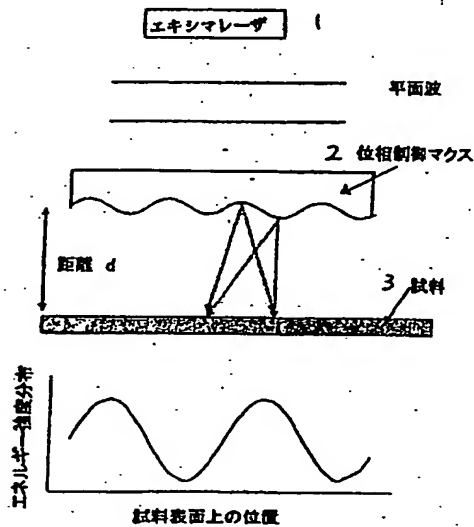
【図1】本発明の方法の原理を説明する概念図である。*

*【図2】位相制御マスクの構造を示す斜視図である。

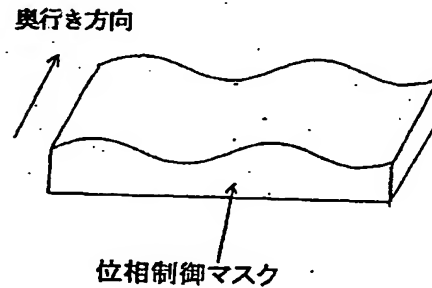
【図3】本発明の実施例の概念図である。

【図4】本発明の実施例で得られたシリコン膜の顕微鏡写真である。

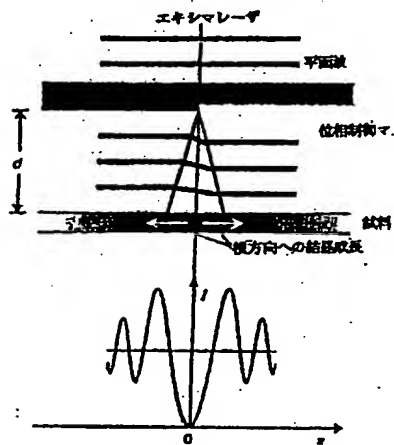
【図1】



【図2】



【図3】



This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

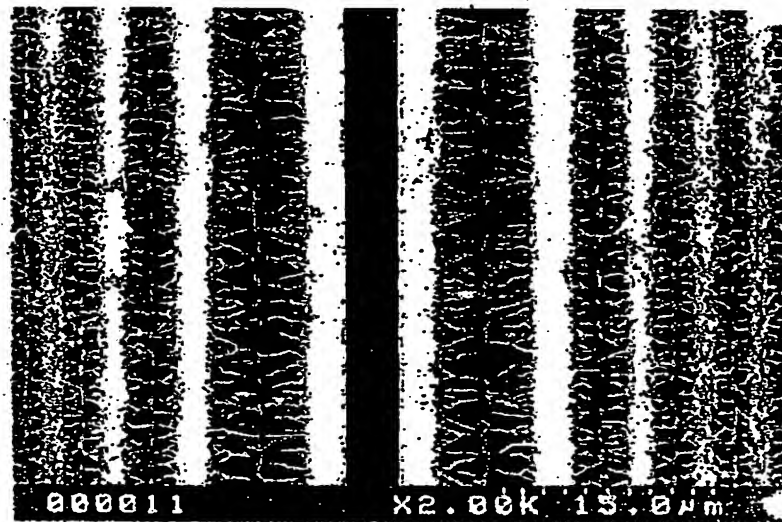
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB09 BB12 BB13 FF01
 GG03 HH03 NN13 UU02
 5F051 AA03 AA04 AA05 BA14 CA13
 CA14 CA15 CA32 CA36 CB25
 GA03 GA05
 5F052 AA02 BA12 BB07 CA04 DA01
 DB01 JA09